

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-007685

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl.

B01J 38/12
B01J 27/199
B01J 27/28
// C07C 51/235
C07C 57/055
C07C 57/07

(21)Application number : 04-167737

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1992

(72)Inventor : OKITA MOTOMU
KINOSHITA YUTAKA

(54) REGENERATION OF DETERIORATED CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable regeneration of P, Mo, V type catalyst of which catalytic activity is deteriorated due to the use for producing methacrylic acid by gas phase oxidation of methacrolein by heat-treating the deteriorated catalyst under passing a gas containing oxygen of the prescribed amount at prescribed temp.

CONSTITUTION: After the catalyst containing at least P, Mo and V is used to produce methacrylic acid by gas phase catalytic oxidation of methacrolein with molecular oxygen, the catalyst of which catalytic activity is deteriorated is regenerated in a reaction pipe. In such a case, heat treatment is executed under passing oxidative gas containing at least 0.1vol.% molecular oxygen at 300-410° C for 0.5-50hr. In addition, ammonium nitrate, ammonium carbonate and/or ammonium bicarbonate is added by below 20wt.% based on deteriorated catalyst to execute the heat treatment. In such a way, considerable level regeneration of activity is attained by this convenient method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3282849

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-7685

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 38/12	B	7821-4G		
27/199	Z	9342-4G		
27/28	Z	9342-4G		
// C 0 7 C 51/235		9356-4H		
57/055	B	9356-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-167737

(22)出願日 平成4年(1992)6月25日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 大北 求

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 木下 豊

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 劣化触媒の再生法

(57)【要約】

【目的】 リン、モリブデン、バナジウム系の劣化触媒の簡単な再生方法を提供する。

【構成】 メタクロレインの気相酸化でメタクリル酸を製造する際に用いるリン、モリブデン、バナジウム系の劣化触媒を、酸素を少くとも0.1容量%含む酸化性ガスで300-410℃で熱処理する。劣化触媒は反応管に充填されたまま、で処理される。

【効果】 極めて簡便で方法で相当レベルでの活性化が再生される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクロレインを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、メタクリル酸を製造する際に用いられる、少なくともリン、モリブデン及びバナジウムを含む触媒において、触媒活性の劣化した触媒を反応管内で再生するに際し、分子状酸素を少なくとも0.1容量%含有する酸化性ガス流通下、300～410℃の温度で0.5～50時間熱処理することを特徴とする劣化触媒の再生法。

【請求項2】 硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム及び／又は重炭酸アンモニウムを劣化した触媒に対し20重量%以下の量を添加して熱処理することを特徴とする請求項1の劣化触媒の再生法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメタクロレインを気相接触酸化して、メタクリル酸を製造する際に使用する触媒において、触媒活性の劣化した触媒を再生する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】メタクロレインを気相接触酸化して、メタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関しては、数多くの提案がなされている。しかしながら、何れの触媒も触媒の持つ宿命のためか、長期に亘って安定に触媒活性を維持することは困難である。一方、経済的見地から触媒活性の劣化した触媒を繰り返し再生し、使用する方法が強く望まれている。このような観点から触媒の再生についての提案が幾つかなされている。例えば、特開昭60-232247号公報には、活性が低下した触媒を反応管から抽出した後、含窒素ヘテロ環化合物で再生処理する方法が、また、特開昭63-130144号公報には、同様に反応管から抽出した後、アンモニア水及び含窒素ヘテロ環化合物等で再生処理する方法が提案されている。しかしながら、これらの化合物を用いる方法は触媒を活性化するとき熱処理することが必要であるが、その際、含窒素ヘテロ環化合物の燃焼による触媒の焼結や、含窒素ヘテロ環化合物による触媒の還元等を生じ、取扱いが容易でない。一方、活性が低下した触媒を反応管内で再生処理する方法も、幾つか提案されている。例えば、特開昭56-91846号公報には、活性が低下した触媒を、硝酸、亜硝酸のような窒素含有化合物で活性化する方法が提案されている。反応管内で再生するために、硝酸、亜硝酸等の化合物を用いるこの方法は煩雑で、もっと簡易な方法が望まれる。このような方法として、特開昭58-156351号公報には、水蒸気10容量%以上含むガスで、70～240℃の温度で処理する方法が提案されている。この方法は簡易で好ましいが、70～240℃という低い処理温度では、劣化触媒を十分に活性化できない欠点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メタクロレインを気相接触酸化して、メタクリル酸を製造する際に用いられる、少なくともリン、モリブデン及びバナジウムを含む活性の劣化した触媒を、再生使用するための劣化触媒の再生を目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタクロレインを分子状酸素を用いて、気相接触酸化し、メタクリル酸を製造する際に用いられる、少なくともリン、モリブデン及びバナジウムを含む触媒において、触媒活性の劣化した触媒を反応管内で再生するに際し、分子状酸素を少なくとも0.1容量%含有する酸化性ガス流通下、もしくは、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム及び／又は重炭酸アンモニウムを劣化した触媒に対し20重量%以下の量を添加し、分子状酸素を少なくとも0.1容量%含有する酸化性ガス流通下、300～410℃の温度で0.5～50時間熱処理することを特徴とする劣化触媒の再生法にある。

【0005】触媒は工業的見地、経済的見地から触媒活性を長期に亘って安定に維持できることが望ましい。このため、触媒調製方法や触媒組成・組成比等について改良に改良を重ね、寿命の長い触媒の開発に力が注がれてきている。しかしながら、メタクロレインの部分酸化用触媒では触媒の持つ寿命には自ら限度がある。そこで、本発明者らは触媒活性が劣化する原因について解析を試み、触媒を長期に亘って使用できる方法について鋭意研究を重ねてきた。その結果、劣化触媒を酸化性ガスで高い処理温度で熱処理する、あるいは、アンモニア含有化合物を添加した後、酸化性ガスで高い処理温度で熱処理するだけという簡単な操作で活性が回復することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は触媒活性の劣化した触媒を反応管内で抽出することなく再生することを特徴とする劣化触媒の再生法である。

【0006】劣化触媒は分子状酸素が少なくとも0.1容量%、好ましくは1～30容量%を含有する酸化性ガス流通下で熱処理される。この再生処理ガスの空間速度は10ml/hr/ml-cat.以上であれば良い。この場合、分子状酸素の含有量が0.1容量%未満では、劣化触媒を再生することができない。また、分子状酸素の含有量が30容量%を超えるのは経済的に好ましくない。再生処理する際の熱処理温度としては300～410℃、好ましくは330～400℃を用いる。熱処理温度が300℃未満では、劣化触媒の再生が十分でなく、また、410℃を超えると触媒の分解を起し好ましくない。熱処理時間は0.5～50時間好ましくは1～30時間である。

【0007】また、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム及び／又は重炭酸アンモニウムを添加する場合、劣化した触媒に対し20重量%以下の量、好ましくは2.5～15重量%添加する。添加量が2.5重量%未満では

添加効果が小さい。また、20重量%を超すと再生効果が現われなくなる。更に、該アンモニア含有化合物を添加する方法としては、該アンモニア含有化合物が分解する方法であればいかなる方法でも良い。このような方法の一つとして、反応ガス入口部の反応管内に添加し、酸化性ガスを流通する方法を挙げることが出来る。

【0008】

【実施例及び比較例】以下、実施例、比較例を挙げて本発明を説明する。先ず、実施例、比較例を記すに先立って、相互比較を行なうために必要な参考例を示す。

【0009】参考例1

バラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部及び硝酸カリウム4.8部を純水300部に溶解した。これに85%リン酸8.2部を純水10部に溶解したものを加え、更にテルル酸3.3部を純水20部に溶解したものと及び三酸化アンチモン3.4部を加え攪拌しながら95℃に昇温した。つぎに、硝酸銅3.4部及び硝酸第二鉄5.7部を純水30部に溶解したものを加え、混合液を100℃に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固型物を130℃で16時間乾燥後加圧成型し、空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の酸素以外の元素の組成(以下同じ)は、 $P_{1.1}$ 、 $Mo_{0.2}$ 、 $V_{0.1}$ 、 $Fe_{0.1}$ 、 $Cu_{0.1}$ 、 $Sb_{0.1}$ 、 K_1 、 $Te_{0.3}$ で、本触媒を内径16.1mm、長さ600mmのステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%及び窒素55%(容量%)の混合ガスを反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じた。生成物を捕集しガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクロレイン反応率87.5%、メタクリル酸選択率87.3%であった。

【0010】参考例2

参考例1の触媒を長さ2500mmのステンレス製反応管に充填し、1年間連続反応を行った。連続反応により劣化した触媒を回収し、均一に混合したのち、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率20.5%、メタクリル酸選択率90.2%であった。

【0011】参考例3

三酸化モリブデン酸100部、五酸化バナジウム2.6部及び85%リン酸6.7部を純水800部に加え、100℃で6時間加熱還流した。これに酢酸銅1.2部を加え、更に100℃で3時間加熱還流した。還流後、混合液温を40℃に冷却し、純水100部に溶解した重炭酸セシウム11.2部を加え、更に混合液温を40℃で純水100部に溶解した炭酸アンモニウム5.6部を加えた後、混合液を加熱しながら蒸発乾固した。得られた固形物を120℃で16時間乾燥した後、加圧成型し、空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成は、 P_1 、 $Mo_{0.2}$ 、 $V_{0.1}$ 、

$Cu_{0.1}$ 、 Cs_1 であった。この触媒を用い、反応温度285℃で参考例1と同様な反応条件で反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率85.8%、メタクリル酸選択率83.9%であった。

【0012】参考例4

参考例3の触媒を長さ2500mmのステンレス製反応管に充填し、1年間連続反応を行った。連続反応により劣化した触媒を回収し、均一に混合したのち、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率18.9%、メタクリル酸選択率87.7%であった。

【0013】実施例1

参考例2の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて15時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率75.7%、メタクリル酸選択率90.8%で、新品触媒(参考例1)並みに触媒性能が回復していないが、劣化触媒(参考例2)より触媒性能は大幅に向上した。

【0014】実施例2

参考例2の劣化触媒を分子状酸素30容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて15時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率75.5%、メタクリル酸選択率90.8%であった。

【0015】実施例3

参考例2の劣化触媒を分子状酸素5容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて15時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率75.4%、メタクリル酸選択率90.9%であった。

【0016】実施例4

参考例2の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて3時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率75.8%、メタクリル酸選択率90.7%であった。

【0017】実施例5

参考例2の劣化触媒に硝酸アンモニウムを劣化触媒重量に対し10重量%、反応ガス入口部の反応管内に添加し、分子状酸素を20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて15時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率77.6%、メタクリル酸選択率90.7%であった。

【0018】実施例6

参考例2の劣化触媒に炭酸アンモニウムを劣化触媒重量に対し8重量%添加した。本実施例では、反応ガス入口前方に予熱ゾーンを作成し、この予熱ゾーン中に所定量の炭酸アンモニウムを充填したのち200℃に加熱保持

し、分子状酸素を20容量%含む酸化性ガスで炭酸アンモニウムを流通下分解しつつ、390℃にて15時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率77.4%、メタクリル酸選択率90.8%であった。

【0019】実施例7

参考例4の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で350℃にて3時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率74.3%、メタクリル酸選択率88.5%で、新品触媒（参考例3）並みに触媒性能が回復していないが、劣化触媒（参考例4）より触媒性能は大幅に向上した。

【0020】実施例8

参考例4の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で330℃にて3時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率74.1%、メタクリル酸選択率88.5%であった。

【0021】実施例9

参考例4の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて3時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率74.7%、メタクリル酸選択率88.4%であった。

【0022】実施例10

参考例4の劣化触媒に重炭酸アンモニウムを劣化触媒重量に対し3重量%、反応ガス入口部の反応管内に添加し、分子状酸素を20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて3時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率76.5%、メタクリル酸選択率88.5%であった。

【0023】実施例11

参考例4の劣化触媒に炭酸アンモニウム及び重炭酸アンモニウムを劣化触媒重量に対し、それぞれ5重量%、反応ガス入口部の反応管内に添加し、分子状酸素を20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて3時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率76.6%、メタクリル酸選択率88.4%であった。

【0024】実施例12

参考例4の劣化触媒に硝酸アンモニウム及び炭酸アンモニウムを劣化触媒重量に対し、それぞれ3重量%、反応ガス入口部の反応管内に添加し、分子状酸素を20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて15時間熱処理し再生した。この再生触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率76.8%、メタクリル酸選択率88.2%であった。

【0025】比較例1

参考例2の劣化触媒を分子状酸素0.02容量%含むN₂ガス流通下で390℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率45.7%、メタクリル酸選択率90.0%で、実施例1～4と較べて触媒性能の回復割合が乏しかった。

【0026】比較例2

参考例2の劣化触媒を窒素ガス流通下で390℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率25.5%、メタクリル酸選択率87.1%であった。

【0027】比較例3

参考例2の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で280℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率53.5%、メタクリル酸選択率90.1%であった。

【0028】比較例4

参考例2の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で200℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率30.5%、メタクリル酸選択率90.3%であった。

【0029】比較例5

参考例2の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で430℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率10.5%、メタクリル酸選択率82.3%であった。

【0030】比較例6

参考例2の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて0.1時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率55.5%、メタクリル酸選択率90.1%であった。

【0031】比較例7

参考例2の劣化触媒に炭酸アンモニウムを劣化触媒重量に対し25重量%添加した。本比較例では、酸化性ガス入口前方に予熱ゾーンを作成し、この予熱ゾーン中に炭酸アンモニウムを充填したのち200℃に加熱保持し、分子状酸素を20容量%含む酸化性ガスで炭酸アンモニウムを流通下分解しつつ、劣化触媒を390℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率65.5%、メタクリル酸選択率88.5%であった。

【0032】比較例8

参考例4の劣化触媒を分子状酸素0.05容量%含む酸化性ガス流通下で350℃にて3時間熱処理した。この触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率43.6%、メタクリル酸

選択率88.3%で、実施例7~9と較べて触媒性能の回復割合が乏しかった。

【0033】比較例9

参考例4の劣化触媒を分子状酸素20容量%含む酸化性ガス流通下で200℃にて3時間熱処理した。この触媒を用い、参考例3と同様にして反応を行った。その結 *

果、メタクロレイン反応率30.3%、メタクリル酸選択率88.3%であった。

【0034】

【発明の効果】本発明の再生法は極めて簡便であり、劣化触媒の再生のレベルもかなり高く、工業的な応用に大きな経済効果をもたらす。

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】劣化触媒は分子状酸素が少なくとも0.1容量%、好ましくは1~30容量%を含有する酸化性ガス流通下で熱処理される。この再生処理ガスの空間速度は100ml/hr/ml-cat.以上であれば良い。この場合、分子状酸素の含有量が0.1容量%未満では、劣化触媒を再生することができない。また、分子状酸素の含有量が30容量%を超えるのは経済的に好ましくない。再生処理する際の熱処理温度としては300~410℃、好ましくは330~400℃を用いる。熱処理温度が300℃未満では、劣化触媒の再生が十分でなく、ま※

た、410℃を超えると触媒の分解を起し好ましくない。熱処理時間は0.5~50時間好ましくは1~30時間である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】比較例1

参考例2の劣化触媒を分子状酸素0.02容量%含む酸化性ガス流通下で390℃にて15時間熱処理した。この触媒を用い、参考例1と同様にして反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率45.7%、メタクリル酸選択率90.0%で、実施例1~4と較べて触媒性能の回復割合が乏しかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C07C 57/07

識別記号

弁内整理番号

9356-4H

F I

技術表示箇所